JO 2219869 SEP 1990

90-309596/41 MITSUBISHI KASEI CORP

A97 E23 G02

MITU 22.02.89

JO 2219-869-A

22.02.89-JP-042163 (03.09.90) C09b-53 C09d-05 Water ink for stamp, printing, lnk jet recording etc. - absorbs near-IR rays and contains water solvent and nickel complex C90-133824

An aq. ink which absorbs near IR rays contains water solvet and nickel complex of formula (I):

R', R2 = opt. substd. lower alkyl gp.;

X = H, halogen, lower alkyl gp., lower alkoxyl gp. or acylamino gp.;

Y = H, halogen or lower alkyl gp.;

m = 2 or 3; and

A(12-W7D) E(25-C) G(2-A4A)

Z = halogen ion, acetic ion, trihaloalkyl sulphonic ion, alkyl sulphonic ion or tetraphenyl borane ion.

USES/ ADV ANT AGES

The ink is used for stamp, printing, or ink jet recording. It is high in fastness, absorptivity of near infrared dyes and solubility to solvent.

EMBODIMENT

The ink contains water and/or org. water solvent, e.g. ethanol, ethylene glycol or glycerol, as water solvent, 0.5-20 wt. % nickel complex and opt. 0-40 wt. % water resin, eg.. starch, dartrin or methyl cellulose. (5ppW145MBDwgNo 0/0).

J02219869-A

@ 1990 DERWENT PUBLICATIONS LTD. 128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard, Suite 303, McLean, VA22101, USA Unauthorised copying of this abstract not permitted.

## ⑲日本国特許庁(JP)

10 特許出頭公開

❸公開 平成2年(1990)9月3日

# 母 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-219869

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

❷発明の名称 近赤外線を吸収する水性インキ

②特 顧 平1-42163

❷出 願 平1(1989)2月22日

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内

@ 発明者 前田 <u>佐</u>

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社

給合研究所內

仓 発明者 佐野 秀雄

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内

⑦出 顋 人 三菱化成株式会社 ②代理 人 弁理士 長谷川 一

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

外1名

明 超 書

/ 発明の名称

近赤外羅を吸収する水性インキ

- 2 特許請求の範囲
- (1) 水性溶剤及び下記一般式 [1]

を吸収する水性インキ。

## ♪ 発明の詳細な説明

## 〔重乗上の利用分野〕

本発明は近赤外線を吸収する差記具用、スタンプ用、印刷用、配盘計用、インクジェット配 毎用などに好道な水性インキに関するものである。

## 〔従来の技術〕

近時、生量、販売にかける物流管理強化による合理化がさかんになっている。これを支える技術の!つとして光学式文学認識(OCR)装置あるいはパーコード認識装置が広く普及してきたことが挙げられる。

これらの競み取りには最近の半導体レーザー の発達と相まって180~830 nm 付近の光 が用いられている。

従来カーボンブラック、ニグロシン染料、クロムあるいはコベルト含有染料、テトラキス以上のポリアゾ染料等がその元表収性から用いられてきたが、番解性が不十分であったり、変異

原性があって安全衛生上問題があるなどの問題 があり、必ずしも満足すべきものではなかった。

また、他の赤外線吸収色材としてたとえば、ベンゼンジテオール系金属館体やベンゼンジァミン系金属館体などの有機金属館体類は水溶性を有していないため、水性インクに最加するととができない。

## 〔 発明が解決しようとする課題〕

本晃明は、近赤外領域の光を吸収し、水及び 親水性器剤に対する器解性が高く、 しかも堅中性 に優れた水性インキを提供しようとするもので ある。

# 〔課題を解決するための手段〕

本発明者は前記の問題点を解決するために着 今研究を重ねた結果、水性溶剤及び下記一般式 [1]

$$\begin{pmatrix} R^{1} \\ R^{2} \end{pmatrix} N - Q - N = \begin{pmatrix} Y \\ Y \\ X \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} Y \\ Y \\ Y \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} Y \\ Y \\ Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Y \\ Y \\ Y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} Y \\ Y \\ Y \end{pmatrix}$$

キシカルポニル基のようなアルコキシカルポニ ル基;水酸基;シテノ基;塩素原子、臭素原子 のようなハログン原子がもげられる。XKSい て、ハログン原子としては塩素原子、臭素原子 があげられ、低級アルキル基としてはメテル基、 エチル盖があげられ、低級アルコキン盖としては メトキシ苗、エトキシ苗がるげられ、アシルア ミノ蓋としてはアセチルアミノ蓋、プロビオニ ルナミノ苦、ペンソイルアミノ苦ががげられる。 Yにおけるハロダン原子及び低級アルキル基は、 X にかけるそれと同様であり、 Z にかけるハロ グンイオンとしては塩素アニオン、臭素アニオ ンがあげられアルキルスルホン酸イオンとして はメタンスルホン酸アニオンがあげられ、トリ ハロアルキルスルホン酸イオンとしてはトリフ ルオロメタンスルホン酸アニオンがあげられる。

本発明の近赤外先吸収刷として使用される一般式 [1] の化合物の具体例を以下にまとめて示す。

尚、前記一般式[1]で表わされるニッケル第

次に本発明を更に詳細に説明する。

前記一般式 [1] で表わされるニッケル錯体のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> にかいて、低級アルギル基として対け、 えばメテル基、エテル基、プロピル基、パチル基があげられ、産換した低級アルギル基、アルシント る産換基としてはアセテルオキッ基、ディントキッ ニルオキッ基のようなアッルオキッとあるようなアッルオキッ基のようなアッルオキッとある。 メトキッカルボニル基、エト

本発明で使用するこれらの化合物は、例えば 久保、佐々木、吉田らの Chem. Lett., / 9 8 7. / 5 6 3 の記載に従って製造することができる。 また、前記ニッケル僧体の含有量は水性インキ 全重量に対して 0.5 ~ 3 0 重量 5 好ましくは 2 ~ / 0 重量 5 である。

灰合物の具体例

$$\begin{array}{c} \text{NCH}_{4}C_{2} \\ \text{NCH}_{4}C_{2} \\ \end{array} \text{N-} \bigcirc - \text{N} = \begin{array}{c} \text{N}_{1} \left( \text{OCCCCH}_{2} \right)_{2} \\ \text{N}_{1} \left( \text{OCCCCH}_{2} \right)_{2} \\ \end{array}$$

**\*** 3 (

**16** # **(**(H

₩2 (H(

76 6 H<sub>9</sub>C

本字 る化合 成分と 本≧ してた ロース ニルア ポリァ ポリア ミン等 イン原 レンル 産化ナ モニウ. 塩し、こ ₹0ï

ン様にこ

アルキ:

タン 樹脂

须子、

アシル

ゲン原

スはょ

オン、

ルキル

ランイ

本を用

パでき

ては例

プチル

におけ

9 E \*

のよう

. **エト** 

万娘で

0° T

刊えば

987,

きる。

インキ

( IL 2

:(Cl),

(œœн<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

$$(H_1COCOH_1C_1)_1N - O - N = O - Ni (O_1S \cdot CH_1)_2$$

本発明のインキは前記の一般式 [1] で示される化合物の近赤外光吸収 剤及び水性 静郁を必須成分とする他、水性樹脂を含有していてもよい。

そのほか、水中で分数して良好なエマルジョン様になる酢酸ビニル共重合体、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ロジンエステル等の水性分数樹脂も

挙げられる。

前記樹脂の含有量は水性インキ全重量に対し の~4 の重量 5 である。

又本発明の水性インキに用いられる水性をは、水及び「ロンドルール、 ローフェール リー・フェール リー・フェール リー・アルコール リー・アルコール リー・アルコール リー・アルコール リー・アルファール リー・アルファール リー・アルファール リー・アルファール リー・アルファール リー・アルファール リー・アルファール リー・アルファール リー・アルファール リー・アル ファー・アルファール リー・アル ファー・アル ファー・アル ファー・アル ファー・アル ファー・アル カー・アル ファー・アル カー・アル ファー・アル アル ファー・アル アル ファー・アル アル ファー・アル ファー・ア

この他水性インクの調製時に用いられるアルカノールアミン類、PH 調整剤、消泡剤、訪カビ剤等の各種器加剤も必要に応じ適宜器加され

## 特周平2-219869 (4)

٥.

かくして、本発明によって得られる水性インキはそれ自体近赤外線を強く吸収し、これを用いて描いた面像部分も近赤外線を強く吸収する。したがって、本発明の水性インクを整配具用、スタンプ用、印刷用、インクジェット配金用、配金計用に用いることにより、近赤外線を読取を開いる光学式読取装置で読取りが可能である。

## 〔実施毋〕

以下、本発明を実施例により説明するが本発

した。

又、調整した水性インキをテフロン容器に密 閉し、 s で、宝ಡ 6 0 でで 1 ヶ月保存した後で も不部分の折出は認められなかった。

## 実施例』

(1) ワニスAの製造

マルキート34(商品名:ロジンマレイン酸樹脂、

売川化学 (株) 製 ) 4 0部ジェチレングリコール 3 0部トリエタノールアミン / 0部

上記混合物を160℃で港第しワニスAとした。

(2) クニスBの製造

マルキート J 0 0 2 (商品名:ロジンマレイン酸樹脂 、 荒川化学 (税) 製 ) 2 0 部

ジョンクリルも 7 (商品名:アクリル樹脂 、

ジョンソンワックス (外) 製 ) 2 0 部 トリエテレングリコール 5 4 部 明はこれら実施例によって何ら限定されない。 実施例中に示す部はすべて重量部を示す。 実施例 /

水性インキの組成

 ジェテレングリコール
 3 0 部

 前配体 / の近赤外光吸収剤
 3 部

 水
 6 計

 イ 0 の 部

上記成分を宣復でかきまぜて辞解し次いで孔径/4のテフロンフィルターで加圧炉通した後超音波洗浄機を用いて脱気してインクジェット用水性インキを調整した。

得られた水性インキを用いてインクジェットプリンター(商品名HG-1300、 セイコーエプソン(株) 製造)を用いて電子写真用紙(富士ゼロックス(株) 製造)にインクジェット配金を行った。 U-1800 形日立自記分光光度計 ((株) 日立製作所製造)により印字部分が180~8 J O nm 領域の光を十分吸収することを確認

ジエタノールアミン

0.01

合計 /00部

4部

上記混合物を180℃で溶解しワニスBと した。

(3) ペースインキの製造

 ワニスB
 8 0部

 前配体2の近赤外光吸収剤
 2 0部

合計 /00部

上記配合物をJ本ロールにて統内しペース インキを製造した。

(4) インキの製造

ペースインキ J の部 ワニス A J の部

ケミパールW200(商品名:ワックス水分数物 、

三井石油化学 (株) 製 ) 2 部

J # 部

合計 /00部

上記混合物をディスパーミルにより混合しインキを製造した。得られたインキの粘度は ミミポアズ(10℃)であった。 との 全ォー

使用)

インキ! 又、!

7 8 0 -

35 6 5

実施例』

(1) インニ

T = -

前配水。

TSA-

バリコニ

水

上配及

とのイン

YS-#/(

東レ㈱製)共に良好で実施例よ

1141

尿囊

前記派すの記

ŧ

上配混合: ンクを快削; 使用したチ・

てた。

電子写真。配した。その

れていた。

(発明の効果本発明の対象

印刷用、イン

合計 /00部

ワックス 東洋ペトロ(株)製) / 部

このインキを用いて、カートン紙にグラビア

トプコPW M-10/0 (商品名:ポリエチレン

印刷したところ良好を印刷結果を示した。

段ポールシート(ジェートライナー110g 使用)に印刷したところ乾燥性、印刷道性、 インキ皮膜の物性共に良好であった。

又、実施例/と同様、印字部分にかいて 1 8 0~8 3 0 nm 領域の先が十分褒収され ることを確認した。

#### 突焰例』

(1) インキの製造

TコートFA (商品名:ステレンーアクリル系水港

製ワニス固型分30% 日本ポリマ

- (株) 製

るが部

前記/4.3 の近赤外光吸収剤

/ 0部

とのインキを用いてブリスロ印刷機により しィンキを調整した。

TSAー110(商品名:シリコン系清泡剤、

東芝シリコン(株) 製 0.5 部

23.5部

合計 /00部

パリコポリワックス!000(商品名:ワックス

・ペトロライト(株) 数

上配混合物をペプルミルにてノる時間線内

ペースインキ

水

/ 部

\*

実施例 #

(1) ペースインキの製造

前記/64の近赤外光吸収剤

イソプロピルアルコール

ワニス日

20部

30部

/ 0部

3ヶ部

合計 /00部

イソプロピルアルコール

均一に分散させた。

40部

(2) インキの製造

40部

合計 /00部

上記混合物をアトライターで混合調整した。

上記混合物をアトライターで3時間線肉し

このインキを用いてグラビア印刷機により YS-#1(商品名:ポリプロピレンフィルム 東レ辮製)に印刷したところ印刷効果、密着性 共に良好であった。

#### 実施例と

グリセリン

30部

尿囊

3 部

前配准との近赤外光表収割

3 部

水

6 2 部

合· 計

上配混合物を宣唱で提拌し専解した。このイ ンクを快用洋白材及び径 0.5 mの程径ポールを 使用したチップを用いて水性ポールペンに組立 てた。

電子写真用紙(富士ゼロックス雑製造)に基 配した。その結果、集配性、経時安定性共に侵 れていた。

## 〔発明の効果〕

本発明の水性インキは整配具用、スタンプ用、 印刷用、インクジェット用、記録計用に用いち

れ、近赤外光を良く吸収し、唐朝に対する彦駕 性が優れ、しかも豊卑性に優れるといった利点 を有するので、近赤外光を用いて読みとるため のOCR システム あるいはパーコード窓識シス テムに利用されて極めて有用なものである。

出夏人 三菱化成株式会社 代理人 弁理士 長谷川 (ほか/名)

-583-

:1 ۲

١

٤

Œ

±

75 罷 ٤

8

: 35 一部

, <del>25</del>6

L

H